

НАН Беларуси ; НИИ ФХП БГУ. № а 20101690 ; заявл. 25.11.10 ; рег. 25.06.12 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2012.

12. Lokeswara Reddya G. V., Rama Moorthy L., Jamalaiah B. C., Sasikala T. Preparation, structural and luminescent properties of  $YAl_3(BO_3)_4 : Dy^{3+}$  phosphor for white light-emission under UV excitation // *Ceramics Intern.* 2013. Vol. 39. P. 2675–2682.

13. Bartl M. H., Gatterer K., Cavalli E., Speghini A., Bettinelli M. Growth, optical spectroscopy and crystal field investigation of  $YAl_3(BO_3)_4$  single crystals doped with tripositive praseodymium // *Spectrochimica Acta A.* 2001. Vol. 57. P. 1981–1990.

Поступила в редакцию 01.09.2014.

**Юлия Валентиновна Бокшиц** – кандидат химических наук, научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

**Надежда Юрьевна Брежнева** – студентка 4-го курса химического факультета.

**Гвидона Петровна Шевченко** – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

УДК 544.169:544.7

ВИТАЛИЙ Э. МАТУЛИС, А. С. МОЖЕЙКО, М. Н. НИЧИК, О. А. ИВАШКЕВИЧ

### ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНИОНА 1-КАРБОКСИМЕТИЛ-5-МЕРКАПТОТЕТРАЗОЛИЯ С МАЛЫМИ КЛАСТЕРАМИ СЕРЕБРА

Методом теории функционала плотности DFT проведено теоретическое исследование геометрических и энергетических характеристик кластеров  $Ag_4$  и  $Ag_6$ , стабилизированных анионами 1-карбоксиметил-5-меркаптотетразолия (КМТ) в водной среде. Показано, что устойчивость частиц серебра, стабилизированных КМТ, определяется не только расположением молекул лиганда относительно кластера, но и характером взаимодействия между молекулами КМТ в оболочке вокруг кластера. Выявлены два основных типа взаимодействия между лигандами. Первый приводит к образованию на поверхности серебра димеров КМТ, где карбоксильные группы соседних молекул образуют друг с другом две водородные связи. Второй соответствует цепочкам из КМТ на поверхности частицы серебра. В данном случае карбоксильная группа одной молекулы КМТ образует водородную связь с атомом азота N3 цикла другой молекулы. Показано, что второй тип взаимодействий является наиболее предпочтительным для наночастиц серебра. Установлено, что наиболее устойчивым структурам соответствует такая ориентация КМТ относительно частицы серебра, при которой атомы серебра находятся в областях минимумов молекулярного электростатического потенциала лиганда.

**Ключевые слова:** кластеры серебра; DFT; частицы в оболочке.

Theoretical investigation of geometry and energetic characteristics of clusters  $Ag_4$  and  $Ag_6$  stabilized by anions of 1-carboxymethyl-5-mercaptotetrazolium (CMT) in water solution has been carried out within Density Functional Theory. It is shown that the stability of silver particles stabilized by the CMT, is determined not only the location of ligand molecules respect to the cluster, but also the nature of the interaction between the molecules of the CMT in the shell around the cluster. Two main types of interaction between the ligands have been found. The first leads to the formation on the silver surface dimers of CMT where carboxyl groups of neighboring molecules form two hydrogen bonds with each other. The second one corresponds to the chains of CMT on the surface of silver particle. In this case, the carboxyl group of one molecule of CMT forms a hydrogen bond with the nitrogen atom N3 of another molecule. It has been shown that the second type of the interaction is the most preferable in the case of silver nanoparticles. It has been found that the most stable structures are characterized by the orientation of the CMT relatively silver particle, in which the silver atoms located in the minima of molecular electrostatic potential of ligand.

**Key words:** silver clusters; DFT; particles in shell.

Значимое место среди объектов нанохимии занимают ультрадисперсные металлы, прежде всего химически наиболее стабильные благородные металлы и наноструктуры на их основе, что обусловлено их необычными оптическими, фотофизическими, каталитическими и другими свойствами [1]. Наночастицы металлов, полученные методами коллоидной химии, представляют собой ядро, окруженное молекулами стабилизатора (лиганда, поверхностно-активного вещества), которые связываются с поверхностью наночастицы при ее образовании. К настоящему времени разработаны методы синтеза и стабилизации наночастиц металлов с применением широкого круга лигандов. Наибольшие успехи достигнуты при использовании органических соединений, содержащих алкильную цепь с концевыми функциональными группами, такими как  $-SH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$ ,  $-P(O)(OH)_2$  [2, 3]. Существенным недостатком использования таких лигандов является снижение электропроводности и каталитической активности синтезированных частиц, обусловленное диэлектрическими свойствами лигандов и пассивированием ими поверхности наночастиц. Недавно нами впервые показано, что в качестве стабилизаторов в синтезе наночастиц сульфида кадмия, серебра, золота и других благородных металлов могут быть использованы 1-монозамещенные-5-меркаптотетразолы [4–7]. При этом обнаружено, что благодаря специфическим свойствам данные лиганды могут быть удалены с поверхности наночастиц путем термоллиза при относительно низких температурах.

В продолжение ранее выполненной работы по исследованию меркаптотетразолов в качестве стабилизаторов наночастиц серебра [8] в настоящей работе исследованы структура и энергетические характеристики кластеров  $\text{Ag}_4$  и  $\text{Ag}_6$ , стабилизированных анионами 1-карбоксиметил-5-меркаптотетразолия (КМТ) в водной среде.

#### Методика проведения расчетов

Все расчеты были выполнены в рамках теории функционала плотности DFT с использованием гибридного функционала B3PW91 [9] и базисного набора SVP [10]. Для всех структур была проведена полная оптимизация геометрических параметров и определены значения полных энергий. Учет влияния растворителя проводился в рамках континуумной модели SCRF [11].

Ранее нами было показано [8], что взаимодействие 1-замещенных-5-меркаптотетразолов с частицами благородных металлов может происходить посредством атома азота N4 тетразольного цикла и экзотического атома серы (рис. 1).

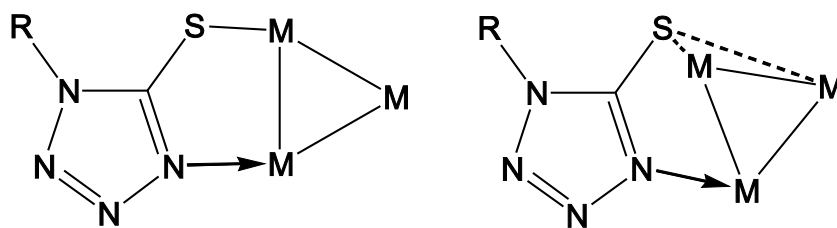


Рис. 1. Наиболее устойчивые структуры комплексов 1-замещенных-5-меркаптотетразолов с кластерами серебра

Такой характер взаимодействия согласуется с расчетными данными по распределению молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) 1-замещенных-5-меркаптотетразолов [7]. Атомы металла располагаются в областях, соответствующих минимумам МЭСП. В связи с этим при формировании стартовых структур для оптимизации геометрических параметров в рамках настоящего исследования мы исходили из того, что атомы серебра должны располагаться в областях минимумов МЭСП 1-карбоксиметил-5-меркаптотетразолия.

Нами проведены расчеты относительной устойчивости кластеров серебра в системах  $\text{Ag}_4 \cdot 2\text{КМТ}$  и  $\text{Ag}_6 \cdot 4\text{КМТ}$ . Выбор количества лигандов КМТ определялся в соответствии с данными работы [12], согласно которой устойчивыми являются частицы с числом электронов во внешней оболочке  $n = 2, 8, 18$  и т. д. При этом  $n$  рассчитывается по формуле  $n = Nv_A - M - Z$ , где  $N$  – количество атомов металла в кластере;  $v_A$  – валентность металла;  $M$  – количество однозарядных лигандов;  $Z$  – заряд частицы. Таким образом, для частицы  $\text{Ag}_4 \cdot 2\text{КМТ}$   $n = 4 \cdot 1 - 2 - 0 = 2$ , а для частицы  $\text{Ag}_6 \cdot 4\text{КМТ}$   $n = 6 \cdot 1 - 4 - 0 = 2$ .

#### Структуры $\text{Ag}_4 \cdot 2\text{КМТ}$

Рассчитанное для аниона КМТ распределение МЭСП приведено на рис. 2, из которого видно, что примерно равные по глубине минимумы МЭСП находятся вблизи атомов азота N3 и N4. Однако можно предположить, что лиганд КМТ будет координироваться к кластерам серебра атомом азота N4, поскольку в этом случае возможна дополнительная стабилизация системы за счет взаимодействия кластеров с атомом серы. При этом атом азота N3 может участвовать в образовании водородной связи с карбоксильной группой соседнего лиганда.

В результате оптимизации геометрических параметров нами были получены три энергетически наиболее устойчивые структуры  $\text{Ag}_4 \cdot 2\text{КМТ}$  (рис. 3).

Структура I на рис. 3 соответствует случаю, когда молекулы лиганда не взаимодействуют друг с другом. Для структур II и III возможно взаимодействие молекул лигандов посредством водородных связей. Следует отметить, что кластер  $\text{Ag}_4$  слишком мал для того, чтобы обеспечить энергетически оптимальное расположение лигандов во всех трех случаях. Как видно из рис. 3, только в случае структуры I оба лиганда расположены таким образом, что атомы серебра находятся в минимумах их МЭСП.

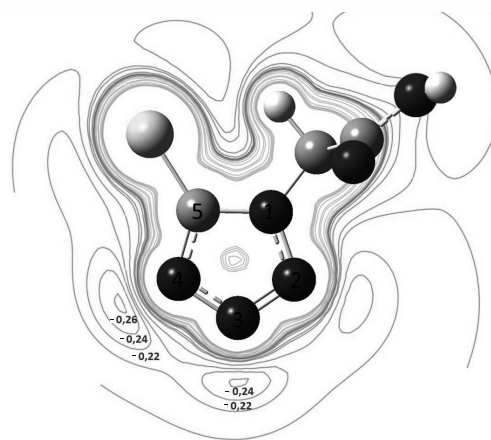
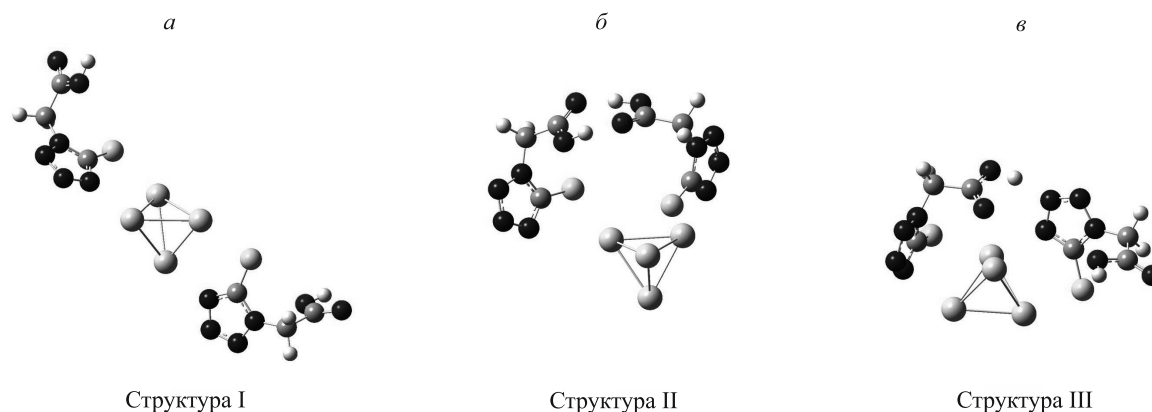


Рис. 2. Рассчитанное методом B3PW91/SVP распределение МЭСП аниона КМТ

Рис. 3. Рассчитанные методом B3PW91/SVP структуры  $\text{Ag}_4 \cdot 2\text{KMT}$ 

Рассчитанные значения полных и относительных энергий структур I–III приведены в табл. 1. Наиболее устойчивой, как видно из данных табл. 1, является структура II, в которой карбоксильные группы образуют две водородные связи друг с другом. Этот случай соответствует заполнению поверхности наночастицы димерами КМТ, взаимодействующими между собой. Большой интерес представляет структура III, имеющая на 8,5 кДж/моль большую полную энергию. В данном случае лиганды взаимодействуют посредством карбоксильной группы и атома азота N3. При таком типе взаимодействия на поверхности наночастицы серебра могут образовываться цепочки из КМТ, связанных водородной связью. Следует отметить, что структура I, для которой наблюдается оптимальная координация лигандов, оказывается наименее устойчивой. Следовательно, можно полагать, что в случае КМТ стабильность формирующихся частиц определяет характер взаимодействия не только лигандов и кластера металла, но и лигандов между собой. В этом, по-видимому, заключается особенность КМТ по сравнению с другими лигандами на основе 1-замещенных-5-меркаптотетразолов.

Таблица 1

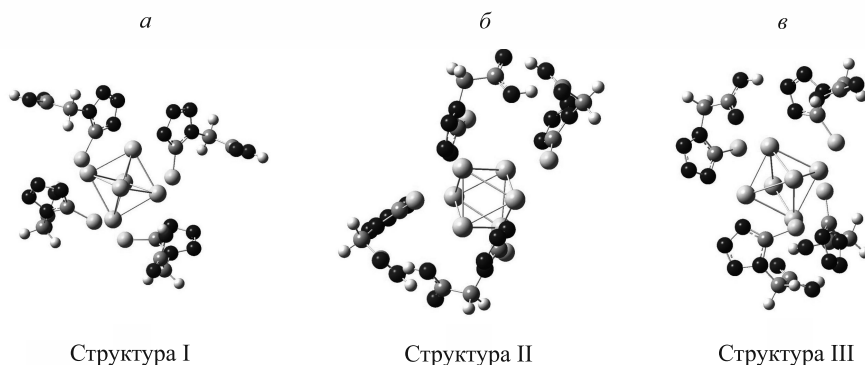
Рассчитанные методом B3PW91/SVP полные ( $E$ ) и относительные ( $\Delta E$ ) энергии структур  $\text{Ag}_4 \cdot 2\text{KMT}$ 

Номер структуры	$E$ , а. е.	$\Delta E$ , кДж/моль
I	–22 564,371 34	17,9
II	–22 564,378 16	0,0
III	–22 564,374 92	8,5

### Структуры $\text{Ag}_6 \cdot 4\text{KMT}$

Исходные структуры  $\text{Ag}_6 \cdot 4\text{KMT}$  строились с учетом результатов, полученных при расчетах  $\text{Ag}_4 \cdot 2\text{KMT}$ . Оптимизированные структуры  $\text{Ag}_6 \cdot 4\text{KMT}$  приведены на рис. 4.

Так же, как и в случае  $\text{Ag}_4 \cdot 2\text{KMT}$ , структура I на рис. 4 соответствует варианту, когда молекулы лигандов не взаимодействуют друг с другом, а в структурах II и III возможно взаимодействие соседних молекул лигандов за счет образования водородных связей. Размеры кластера  $\text{Ag}_6$  достаточны для того, чтобы обеспечить оптимальное расположение лигандов только для структур I и III.

Рис. 4. Рассчитанные методом B3PW91/SVP структуры  $\text{Ag}_6 \cdot 4\text{KMT}$

Расчетные значения полных и относительных энергий структур I–III приведены в табл. 2, данные которой свидетельствуют, что наиболее устойчивой является структура III, где в образовании водородной связи участвует карбоксильная группа одной молекулы КМТ и атом азота N3 другой. Структура же II, наоборот, оказалась наименее стабильной. Такой результат можно объяснить тем, что для структуры II не реализуется расположение атомов серебра в минимумах МЭСП лигандов. Следует обратить внимание на различное расположение лигандов относительно кластера в  $\text{Ag}_4 \cdot 2\text{КМТ}$  и  $\text{Ag}_6 \cdot 4\text{КМТ}$  для структуры I. Так, в структуре I  $\text{Ag}_4 \cdot 2\text{КМТ}$  атомы серы располагаются над атомами серебра, тогда как в случае  $\text{Ag}_6 \cdot 4\text{КМТ}$  атомы серы связаны сразу с двумя атомами серебра. По-видимому, с увеличением размера частицы серебра последний тип взаимодействия должен быть более предпочтительным.

Таблица 2

Рассчитанные методом ВЗРВ91/SVP полные ( $E$ ) и относительные ( $\Delta E$ ) энергии структур  $\text{Ag}_6 \cdot 4\text{КМТ}$ 

Номер структуры	$E$ , а. е.	$\Delta E$ , кДж/моль
I	–34 729,728 01	30,1
II	–34 729,725 06	37,9
III	–34 729,739 49	0,0

Таким образом, результаты расчетов геометрических и энергетических характеристик кластеров  $\text{Ag}_4$  и  $\text{Ag}_6$ , стабилизированных анионами 1-карбоксиметил-5-меркаптотетразолия в водной среде, свидетельствуют, что устойчивость частиц серебра, стабилизированных КМТ, определяется не только расположением молекул лиганда относительно кластера, но и характером взаимодействия между молекулами КМТ в оболочке вокруг кластера. Установлено, что стабилизация кластера лигандом может осуществляться за счет взаимодействия атомов металла с атомами азота N4 и N3 тетразольного цикла лиганда, в областях которых находятся наиболее глубокие минимумы МЭСП, а также за счет дополнительного взаимодействия кластеров с атомом серы. Выявлены два основных типа взаимодействия между лигандами. Первый приводит к образованию на поверхности частиц серебра димеров КМТ, связанных водородными связями между карбоксильными группами соседних молекул. Второй приводит к образованию цепочек из КМТ, где соседние молекулы связаны водородной связью, образующейся между карбоксильной группой одной молекулы и атомом азота N3 другой. Показано, что в случае наночастиц серебра второй тип взаимодействия является более предпочтительным.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бучаченко А. Л. Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов : в 2 т. М., 2002. Т. 1.
2. Chen S., Huang K., Stearns J. A. Alkanethiolate-Protected Palladium Nanoparticles // Chem. Mater. 2000. Vol. 12, № 2. P. 540–547.
3. Joo S. W., Han S. W., Kim K. Adsorption Characteristics of Aliphatic Dithiols on Silver and Gold Revealed by Ellipsometry and FT-IR Spectroscopy // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 2001. Vol. 371, № 1. P. 355–358.
4. Gaponik P. N., Voitekhovich S. V., Lyakhov A. S., Matulis Vadim E., Ivashkevich O. A., Queasada H., Reedijk J. Crystal structure and physical properties of the new 2D polymeric compound bis-(1,5-diaminotetrazole)dichlorocopper (II) // Inorg. Chem. Acta. 2005. Vol. 358. P. 2549–2557.
5. Ничик М. Н., Войтехович С. В., Лесникович А. И., Ивашкевич О. А. 5-Меркаптотетразолы в качестве стабилизаторов в двухфазном синтезе наночастиц серебра // Докл. НАН Беларуси. 2010. Т. 54, № 5. С. 60–64.
6. Ничик М. Н., Войтехович С. В., Лесникович А. И., Ивашкевич О. А. 5-Меркаптотетразолы в качестве стабилизаторов наночастиц палладия и платины // Докл. НАН Беларуси. 2011. Т. 55, № 4. С. 60–65.
7. Nichick M. N., Voitekhovich S. V., Shavel A., Lesnikovich A. I., Ivashkevich O. A. 1-Substituted 5-Thiotetrazoles as Novel Capping Agents for Stabilization of Gold Nanoparticles // Polyhedron. 2009. Vol. 28. P. 3138–3142.
8. Nichick M. N., Voitekhovich S. V., Lesnyak V., Matulis Vitaly E., Zheldakova R. A., Lesnikovich A. I., Ivashkevich O. A. 1-Substituted tetrazole-5-thiol-capped noble metal nanoparticles // J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115, № 34. P. 16928–16933.
9. Perdew J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 33. P. 8822–8829.
10. Schaefer A., Horn H., Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian-basis sets for atoms Li to Kr // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 97. P. 2571–2577.
11. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum mechanical continuum solvation models // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. P. 2999–3093.
12. Michael Walter M., Akola J., Lopez-Acevedo O., Jadzinsky P. D., Calero G., Ackerson C. J., Whetten R. L., Grönbeck H., Häkkinen H. A unified view of ligand-protected gold clusters as superatom complexes // PNAS. 2008. Vol. 105. P. 9157–9162.

Поступила в редакцию 15.09.2014.

**Виталий Эдвардович Матулис** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

**Алексей Станиславович Можейко** – кандидат химических наук, научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

**Мария Николаевна Ничик** – кандидат химических наук, научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

**Олег Анатольевич Ивашкевич** – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, проректор по научной работе.